

明 細 書

希土類磁石用原料合金および粉末ならびに焼結磁石の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、希土類磁石用原料合金、および、その粉末の製造方法に関し、また、希土類磁石用原料合金粉末を用いて焼結磁石を製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] ネオジム・鉄・硼素系磁石は、種々の磁石の中で最も高い磁気エネルギー積を示し、価格も比較的安いため、HDD、MRI、およびモータなどの重要部品として各種電子機器へ積極的に採用されている。
- [0003] ネオジム・鉄・硼素系磁石は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶を主相とする磁石であるが、より一般的に「R-T-B系磁石」と称される場合がある。ここで、Rは希土類元素、TはFeを主とするNiやCoで代表される遷移金属元素、Bは硼素である。ただし、Bの一部は、C、N、Al、Si、および／またはPなどの元素によって置換され得るため、本明細書では、B、C、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種の元素を「Q」と表記し、「ネオジム・鉄・硼素系磁石」と称されている希土類磁石を広く「R-T-Q系希土類磁石」と記載する。R-T-Q系希土類磁石では、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 結晶粒が主相を構成している。
- [0004] R-T-Q系希土類磁石用原料合金の粉末は、当該原料合金の粗粉碎を行う第1粉碎工程と、原料合金の微粉碎を行う第2粉碎工程とを含む方法によって作製されることが多い。例えば、第1粉碎工程では水素脆化処理によって原料合金を数百 μm 以下のサイズに粗く粉碎した後、第2粉碎工程では、粗粉碎された原料合金(粗粉碎粉)をジェットミル粉碎装置などによって平均粒径が数 μm 程度のサイズに細かく粉碎する。
- [0005] 磁石用原料合金自体の作製方法には大きく分けて2種類ある。第1の方法は、所定組成の合金溶湯を鋳型に入れ、比較的ゆっくりと冷却するインゴット鋳造法である。第2の方法は、所定組成の合金溶湯を単ロール、双ロール、回転ディスク、または回転円筒鋳型等に接触させて急速に冷却し、合金溶湯からインゴット合金よりも薄い凝

固合金を作製するストリップキャスト法や遠心鑄造法に代表される急冷法である。

[0006] このような急冷法による場合、合金溶湯の冷却速度は、例えば 10^1℃/秒 以上 10^4℃/秒 以下の範囲にある。そして、急冷法によって作製された急冷合金の厚さは、 0.03mm 以上 10mm 以下の範囲にある。合金溶湯は冷却ロールの接触した面（ロール接触面）から凝固し、ロール接触面から厚さ方向に結晶が柱状（針状）に成長してゆく。その結果、上記急冷合金は、短軸方向サイズが $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下で長軸方向サイズが $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 結晶相と、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 結晶相の粒界に分散して存在するRリッチ相（希土類元素Rの濃度が相対的に高い相）とを含有する微細結晶組織を持つにいたる。Rリッチ相は希土類元素Rの濃度が比較的に高い非磁性相であり、その厚さ（粒界の幅に相当する）は $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0007] 急冷合金は、従来のインゴット鑄造法（鑄型鑄造法）によって作製された合金（インゴット合金）に比較して、相対的に短時間で冷却されているため、組織が微細化され、結晶粒径が小さい。また、結晶粒が微細に分散して粒界の面積が広く、Rリッチ相は粒界内を薄く広がっているため、Rリッチ相の分散性にも優れ、焼結性が向上する。このため、特性の優れたR-T-Q系希土類焼結磁石を製造する場合には、その原料として、急冷合金が使用されるようになってきている。

[0008] 希土類合金（特に急冷合金）に水素ガスをいったん吸蔵させ、いわゆる水素粉碎処理によって粗粉碎を行う場合（本明細書では、このような粉碎方法を「水素脆化処理」と称する）、粒界に位置するRリッチ相が水素と反応し、膨張するため、Rリッチ相の部分（粒界部分）から割れる傾向にある。そのため、希土類合金を水素粉碎することによって得られた粉末の粒子表面にはRリッチ相が現われやすくなる。また、急冷合金の場合は、Rリッチ相が微細化されており、その分散性も高いため、水素粉碎粉の表面にはRリッチ相が特に露出しやすい。

[0009] 上記の水素脆化処理による粉碎方法は、例えば米国特許出願09/503,738に開示されている。

[0010] このようなR-T-Q系希土類磁石の保磁力を高めるため、希土類Rの一部をDy、Tb、および／またはHoで置換する技術が知られている。なお、本明細書では、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素を R_H と表記することす

る。

- [0011] しかしながら、R-T-Q系希土類磁石用原料合金に添加した元素 R_H は、合金溶湯の急冷後、主相である $R_2T_{14}Q$ 相にだけではなく、粒界相にもほぼ一様に存在することになる。このような粒界相に存在する元素 R_H は、保磁力の向上に寄与しないという問題がある。
- [0012] また、粒界に元素 R_H が多く存在することにより焼結性が低下するとう問題もある。この問題は、原料合金に占める元素 R_H の割合が1.5原子%以上の場合に大きくなり、この割合が2.0原子%以上になると顕著なものとなる。
- [0013] また、凝固合金の粒界相部分は、水素脆化处理および微粉碎工程によって超微粉(粒径:1 μ m以下)となりやすく、かりに微粉末にならなかったとしても、露出した粉末表面を構成しやすい。超微粉は、酸化や発火の問題を引き起こしやすく、また、焼結にも悪影響を与えるため、粉碎工程中に除去される。粒径1 μ m以上の粉末粒子の表面に露出している希土類は酸化されやすく、また、元素 R_H はNdやPrよりも酸化されやすいため、合金の粒界相中に存在した元素 R_H は、安定な酸化物を形成してしまい、主相の希土類元素Rと置換することなく、粒界相に偏析した状態を維持しやすい。
- [0014] 以上のことから、急冷合金中の元素 R_H のうち、その粒界相に存在する部分は保磁力向上のために有効利用されないという問題がある。元素 R_H は、希少な元素であり、価格も高いため、資源の有効利用や製造コストの低下という観点から、上述のような無駄を排除することが強く求められている。
- [0015] このような問題を解決するため、特許文献1は、ストリップキャスト法で作製した急冷凝固合金に対して、400~800℃の温度範囲で5分~12時間保持する熱処理工程を施すことにより、粒界に存在する重希土類を主相に濃縮することを開示している。
- [0016] なお、このようにDyを主相に濃縮することを目的とはしていないが、急冷合金の組織を調整する目的で、合金溶湯の急冷プロセスを制御することが特許文献2や特許文献3に開示されている。
- [0017] 特許文献2は、急冷合金の組織を微細化するため、合金溶湯を急冷する過程を一次冷却と二次冷却の2つの段階に区分し、各段階における冷却速度を特定範囲に

制御することを開示している。

- [0018] 特許文献3は、冷却ロールによって合金溶湯を急冷することによって薄帯状の急冷凝固合金を作製した直後に、その急冷凝固合金を収容容器内に収め、急冷凝固合金の温度を制御することを開示している。特許文献3の開示する方法では、急冷途中において合金温度が900℃から600℃に低下するときの平均冷却速度を10～300℃/分に制御することにより、Rリッチ相の分布を調節している。

特許文献1:特願2003-507836号

特許文献2:特開平8-269643号公報

特許文献3:特開2002-266006号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0019] しかし、上記の従来技術には、以下に説明する問題がある。
- [0020] 特許文献1の方法では、急冷合金を一旦元素の拡散が生じない温度(例えば室温)まで冷却した後に、急冷装置とは別の炉で急冷合金を加熱することにより、前述した400～800℃の熱処理を行っている。このように急冷工程が完了した後に熱処理を行なうには、熱処理温度まで急冷合金を加熱するプロセスが必要になり、製造作業が煩雑となるだけでなく、結晶粒が粗大化して保磁力が低下するという不都合がある。
- [0021] 特許文献2や特許文献3に開示されている方法では、急冷合金の組織を微細化したり、Rリッチ相を分散化することは達成できても、Dyなどの特定希土類元素を粒界から主相に拡散させることはできない。
- [0022] 本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、製造工程を煩雑化することなく、Dy、Tb、およびHoを主相に濃縮して保磁力を効果的に向上させることのできるR-Fe-Q系希土類磁石の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0023] 本発明によるR-T-Q系希土類磁石用原料合金の製造方法は、R-T-Q系希土類合金(Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、QはB、C、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種の元素)であって、希土類元素Rとして、Nd、Pr、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群から選択された

少なくとも1種の元素 R_L と、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_H とを含有する合金の溶湯を用意する工程と、前記合金の溶湯を700℃以上1000℃以下の温度まで急冷することによって凝固合金を形成する第1冷却工程と、前記凝固合金を、700℃以上900℃以下の温度範囲に含まれる温度で15秒以上600秒以下のあいだ保持する温度保持工程と、前記凝固合金を400℃以下の温度まで冷却する第2冷却工程とを包含する。

[0024] 好ましい実施形態において、前記温度保持工程は、前記凝固合金の温度を前記温度範囲に含まれる前記温度に保持する際、前記凝固合金の温度を10℃/分以下の冷却速度で低下させる工程および/または前記凝固合金の温度を1℃/分以下の昇温速度で上昇させる工程を含む。

[0025] 好ましい実施形態において、前記第1冷却工程は、前記合金の溶湯の温度を10²℃/秒以上10⁴℃/秒以下の冷却速度で低下させる工程を含む。

[0026] 好ましい実施形態において、前記第2冷却工程は、前記凝固合金の温度を10℃/秒以上の冷却速度で低下させる工程を含む。

[0027] 好ましい実施形態において、前記元素 R_H は、含有希土類元素全体の5原子%以上を占める。

[0028] 好ましい実施形態において、前記第2冷却工程直後における前記凝固合金中の $R_{2T_{14}Q}$ 相に含まれる元素 R_H の原子数比率が希土類元素全体に占める元素 R_H の原子数比率よりも大きい。

[0029] 好ましい実施形態において、前記第2冷却工程直後における前記凝固合金中の $R_{2T_{14}Q}$ 相に含まれる元素 R_H の原子数比率は、含有希土類元素全体に占める元素 R_H の原子数比率の1.1倍よりも大きい。

[0030] 好ましい実施形態において、希土類元素Rは全体の11原子%以上17原子%以下、遷移金属元素Tは全体の75原子%以上84原子%以下、元素Qは全体の5原子%以上8原子%以下である。

[0031] 好ましい実施形態において、前記合金は、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、およびPbからなる群から選択された少なくとも1種の添加元素Mを含有する。

- [0032] 好ましい実施形態において、前記第1冷却工程は、回転する冷却ロールによって前記合金の溶湯を冷却する工程を含む。
- [0033] 好ましい実施形態において、前記温度保持工程は、700℃以上900℃以下の温度に加熱された部材で前記急冷凝固合金に熱を供給する工程を含む。
- [0034] 本発明によるR-T-Q系希土類磁石用原料合金粉末の製造方法は、上記いずれかの製造方法によって製造されたR-T-Q系希土類磁石用原料合金を水素脆化法によって脆化させる工程と、前記脆化されたR-T-Q系希土類磁石用原料合金を粉砕する工程とを包含する。
- [0035] 好ましい実施形態において、前記R-T-Q系希土類磁石を粉砕する工程では、不活性ガス的高速気流を用いて前記R-T-Q系希土類磁石の微粉砕を実行する。
- [0036] 本発明による焼結磁石の製造方法は、上記いずれかの製造方法によって製造されたR-T-Q系希土類磁石用原料合金粉末を用意し、前記粉末の成形体を作製する工程と、前記成形体を焼結する工程とを包含する。
- [0037] 好ましい実施形態において、前記成形体を焼結する工程は、脱水素工程のあと、液相が形成される温度(800℃)から焼結密度が真密度に達する温度までの加熱を行うとき、昇温速度を5℃/min以上に設定する。
- [0038] 本発明のR-T-B系希土類磁石用原料合金は、上記の製造方法によって製造されたR-T-B系希土類磁石用原料合金であって、主相とリッチ相とを含有し、前記リッチ相のうち前記主相と前記リッチ相との界面に接する部分における元素 R_H の濃度は、前記主相のうち前記界面に接する部分における元素 R_H の濃度よりも低下しており、前記主相を構成する結晶粒の短軸方向サイズが3 μ m以上10 μ m以下の範囲である。

発明の効果

- [0039] 本発明によれば、合金溶湯を冷却して凝固合金を作製する過程において、冷却途中の凝固合金を700℃以上900℃以下の温度範囲に保持する工程を行なうことにより、Dyなどの重希土類を粒界から主相へ拡散させることができる。本発明では、冷却工程が完了した後、室温レベルに低下した凝固合金を加熱して熱処理を行なう必要が無い場合、粒成長が生じにくく、微細な組織を有する合金を得ることができ、Dyな

どの重希土類元素による保磁力増大の効果を十分に発揮させることができる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]急冷工程中における合金の温度と経過時間との関係を模式的に示すグラフである。

[図2]本発明の或る実施形態の急冷工程中における合金の温度と経過時間との関係を模式的に示すグラフである。

[図3]本発明の実施に好適に使用可能な装置の構成を示す装置である。

[図4]凝固合金の組織構造を模式的に示す図である。

符号の説明

- [0041] 1 坩堝
2 タンデッシュ
4 冷却ロール
5 凝固合金
6 ドラム状容器(温度保持手段)
7 モータ

発明を実施するための最良の形態

[0042] 本発明では、まず、R-T-Q系希土類合金(Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、QはB、C、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の溶湯を用意する。このR-T-Q系希土類合金は、希土類元素Rとして、Nd、Pr、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_L と、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_H とを含有している。

[0043] 次に、上記組成の合金溶湯を急冷して凝固合金を作製するが、本発明者は、このような合金溶湯を急冷して凝固合金を作製する過程において、以下に詳細を説明する「温度保持工程」を実行することにより、凝固合金の粒界相中に位置する元素 R_H を主相へ移動させ、主相に濃縮できることを見出し、本発明を想到するに至った。

[0044] 以下、図1を参照しながら、本発明で実施する温度保持工程を説明する。

[0045] 図1は、急冷工程中における合金の温度と経過時間との関係を模式的に示すグラ

フである。グラフの縦軸は合金温度であり、横軸は急冷開始からの経過時間である。

[0046] 図1に示す例では、時刻 t_0 から時刻 t_1 までの期間、合金溶湯の第1冷却工程S1を行い、時刻 t_1 から時刻 t_2 までの期間、温度保持工程S2を行なう。その後、時刻 t_2 から時刻 t_3 まで第2冷却工程S3を実行する。

[0047] まず、合金溶湯を回転する冷却ロールの外周面に接触させ、薄帯状の凝固合金を作製する通常のストリップキャスト法を用いて凝固合金を作製する場合を考える。この場合、合金溶湯は時刻 t_0 で冷却ロールの表面に接触し、冷却ロールによる抜熱が開始される。その後、合金溶湯は、回転する冷却ロール上を移動しながら更に急冷され、時刻 t_1 において凝固した状態で冷却ロールの表面から離れることになる。冷却ロールから離れた合金の温度は、通常800～1000℃程度の範囲にある。従来のストリップキャスト法による場合、冷却ロールを離れた凝固合金の温度は、空冷などの二次冷却により低下し、やがて常温(例えば室温)に達する。図1のグラフでは、破線で示す温度変化が、通常のストリップキャスト法による冷却を行なった場合に得られる時刻 t_1 以降の温度変化を示している。

[0048] このような従来の冷却工程に対して、本発明では、時刻 t_1 から時刻 t_2 までの間において、温度保持工程を行なう点に特徴を有している。図1のグラフでは、本発明による合金温度の変化を実線で示している。図1からわかるように、温度保持工程S2が終了する時刻 t_2 以降に行なう第2冷却工程S3では、従来例の破線で示す温度変化と同様に、自然な冷却により、例えば室温程度まで温度を低下させている。

[0049] 本発明で行なう温度保持工程S2は、合金を700℃以上900℃以下の温度範囲に含まれる所定温度で15秒以上600秒以下の間、保持する。温度保持工程S2を開始する時点において、急冷合金中の粒界には、Dy、Tb、およびHoなどの元素 R_H は粒界または主相中に略均等に分布していると考えられる。しかし、温度保持工程S2を行なう間に、粒界に存在していたDyなどの元素 R_H が主相に拡散する一方、主相からは元素 R_L が粒界に拡散する現象が生じる。700℃以上900℃以下の保持温度においては、凝固合金中の主相は略完全に固体化しているが、粒界は希土類成分が多く融点が低いため、少なくとも一部は液相化している。粒界の一部が液相化した状態にあるとき、粒界からDyなどの元素 R_H が主相へ活発に拡散すると考えられる。

- [0050] 図4は、凝固合金の組織構造を模式的に示す図である。主相は $R_2T_{14}Q$ 相から構成され、粒界は希土類元素Rが高濃度に含まれるRリッチ相から構成されている。本発明によれば、図1の実線で示す温度プロファイルに従うように合金を冷却するため、図4に示す粒界にはNdなどの元素 R_L が相対的に多くなる代わりに、Dyなどの元素 R_H が主相に濃縮した組織構造が得られ、その結果、保磁力を向上させることが可能になる。
- [0051] 本発明の温度保持工程S2を行うことにより、図4に示すようにR-T-B系希土類磁石用原料合金の結晶相が粗大化せず、Rリッチ相から主相にDyが拡散される。こうして、主相外郭部にDyが濃縮された層が形成される。このように、温度保持工程S2を行なうことにより、急冷工程によって作製されるR-T-B系希土類磁石用原料合金における主相結晶粒の粒度分布が急峻(シャープ)なものに維持したまま、Dy濃縮層による保磁力向上効果を得ることができる。
- [0052] なお、Dyが濃縮された層は、主相外郭部の全面に形成される必要は無く、外殻部の一部に形成されていてもよい。Dyが濃縮された層が主相外殻部の一部に形成された場合でも、保磁力向上効果が得られる。
- [0053] このようにして得られた凝固合金は、その後、粉碎処理を受けて粉末化される。粉碎工程の前に水素脆化処理を行う場合、粉末表面に粒界相部分が露出しやすいため、粉碎工程を不活性ガス中で行い、しかも、不活性ガス中の酸素濃度を1体積%以下に調節することが好ましい。雰囲気ガス中の酸素濃度が1体積%を超えて高くなりすぎると、微粉碎工程中に粉末粒子が酸化され、希土類元素の一部が酸化物の生成に消費されてしまう。希土類磁石用原料合金粉末中において磁性に寄与しない希土類酸化物が多く生成されると、主相である $R_2T_{14}Q$ 系結晶相の存在比率が低下するため、磁石特性が劣化することになる。また、粒界で元素 R_H の酸化物が生成されやすくなり、主相中の元素 R_H の濃度が低下する。このような微粉碎は、ジェットミル、アトライタ、ボールミルなどの粉碎装置を用いて行うことができる。なお、ジェットミルによる粉碎は、米国出願09/851,423に開示されている。
- [0054] 以下、本発明の好ましい実施形態をより詳細に説明する。
- [0055] まず、R-T-Q系希土類合金の溶湯を用意する。希土類元素Rとして、Nd、Pr、

Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Cd、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_L と、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_H とを含有している。ここで、十分な保磁力向上効果を得るため、希土類元素全体の中に占める元素 R_H の原子数比率(モル比)を5%以上に設定する。好ましい実施形態において、希土類元素 R の含有量は、合金全体の11原子%以上17原子%以下であり、保磁力向上に寄与する元素 R_H は、希土類元素 R 全体の10原子%以上を占める。

- [0056] 遷移金属元素 T は、Feを主成分(T 全体の50原子%以上)とし、その残部はCoおよび/またはNiなどの遷移金属元素を含んでもよい。遷移金属元素 T の含有量は、合金全体の75原子%以上84原子%以下である。
- [0057] 元素 Q は、 B を主成分として含み、正方晶の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶構造中の B (硼素)と置換し得る元素であるC、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種を含んでもよい。元素 Q の含有量は、合金全体の5原子%以上8原子%以下である。
- [0058] 合金には、上記主要元素のほかに、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、およびPbからなる群から選択された少なくとも1種の添加元素 M が添加されていてもよい。
- [0059] 上記組成の原料合金の溶湯を、ストリップキャスト装置の冷却ロールの表面と接触させることにより、急凝固させる。本実施形態のストリップキャスト装置としては、例えば図3に示す構成を有する装置を用いることができる。
- [0060] 図3の装置は、傾動可能に指示され、合金溶湯を貯えることができる坩堝1と、坩堝1から供給される合金溶湯を受けるタンデッシュ2と、タンデッシュ2内の合金溶湯を引き上げながら急冷する冷却ロール4とを備えている。
- [0061] この装置は、回転する冷却ロール4の表面から離れた凝固合金5の薄帯に対して温度保持工程を行なうためのドラム状容器6と、このドラム状容器6を回転駆動するモータ7とを備えている。ドラム状容器6の少なくとも内壁部分における温度は、不図示のヒータなどにより、700℃以上900℃以下の範囲に保たれている。このヒータの出力を調節することにより、凝固合金5の保持温度を変化させることが可能である。温度保

持工程においてモータ7を回転させると、凝固合金5の薄帯は例えば長さ数cm程度の鋳片に割れるが、ドラム状容器6の中で攪拌されるため、多数の鋳片は略均等な温度保持処理を受けることになる。温度保持工程が終了した後、ドラム状容器6から凝固合金5の鋳片を取り出し、その後の自然放冷により、更に温度を低下させる。ドラム状容器6から取り出した後の凝固合金5に対しては、できる限り速いレートで冷却することが好ましいため、冷却用のガス(例えば窒素)を吹き付けてもよい。

[0062] 図3に示す装置を用いて本発明を実施する場合、第1冷却工程は、合金溶湯が冷却ロール5の表面と接触した時に開始し、冷却ロール5の表面から離れるまで継続する。第1冷却工程の期間は例えば0.1秒～10秒程度である。第1冷却工程における冷却速度は、冷却ロールの回転速度(表面周速度)を適切な範囲(例えば1m/秒以上3m/秒以下)に調節することにより、冷却速度は 10^2°C/秒 以上 10^4°C/秒 以下の範囲に調節する。第1冷却工程で凝固合金の温度を低下しすぎると、その後の温度保持工程を行なうために必要な温度に上昇させるための余分な加熱処理が必要になるので好ましくない。このため、第1冷却工程では、合金温度を 700°C 以上 1000°C 以下の範囲までに低下させることが望ましい。

[0063] 第1冷却工程の後に行なう温度保持工程は、凝固合金5がドラム状容器6の内部に収容されているときに行なわれる。図1に示す例では、時刻 t_1 で第1冷却工程が完了した後、直ちに温度保持工程が開始されているが、図3に示すような装置を用いる場合は、凝固合金5が冷却ロール5から離れてからドラム状容器6の中に移動するまでにかかる時間だけ、温度保持工程の開始時期が遅れる。このように温度保持工程の開始が遅れると、その間に凝固合金5の温度が低下することになるが、その温度が 700°C を下回らなければ、問題はない。例えば保持温度を 800°C に設定している場合において、温度保持工程開始直前における凝固合金5の温度が 750°C に低下していることが起こり得る。このような場合、温度保持工程の少なくとも初期においては、凝固合金5はドラム状容器6に加熱され、 750°C から 800°C に昇温する。このような昇温が生じたとしても、その間に、Dyなどの元素 R_H は粒界から主相に拡散するため、保磁力増大の効果を得ることができる。また、温度保持工程は600秒以下の短い期間であるため、結晶粒の粗大化は問題にならない。

- [0064] このように、本発明における「温度保持工程」とは、凝固合金の温度を厳密に一定レベルに保持する場合のみを意味するのではなく、冷却工程の途中における一定期間、冷却速度を自然放冷の場合よりも意図的に低下させることにより、700℃以上900℃以下の温度範囲を通過する時間を長くすることを広く意味するものとする。
- [0065] 一般に、ストリップキャスト法などにより凝固合金を作製する場合、冷却ロールから離れた凝固合金は、大気雰囲気や搬送部材との接触によって拔熱される。このため、本発明における温度保持工程を行なうには、このような自然な冷却(拔熱)に反して熱を凝固合金に供給することが必要になる。この意味で、本発明の「温度保持工程」は、冷却途中に行なう一種の熱処理工程として機能する。
- [0066] また、凝固合金の温度を一定に保持しようとしても、現実には多少の温度変化が不可避である。例えば、10℃/分以下の冷却速度で生じる緩やかな冷却や、1℃/分以下の昇温速度で生じる極めて緩やかな昇温が生じていても、通常の冷却工程に比べれば略一定の温度に保持されていると認められる。図2は、温度保持工程S2で、合金温度が緩やかに低下している例(実線)や、温度が増減している例(破線)を模式的に示している。このような場合でも、Dyなどの元素 R_H を粒界から主相に拡散し、保磁力を増大させることが可能である。
- [0067] 温度保持工程が長くなりすぎると、粒成長が生じ、保磁力が低下するおそれがあるため、温度保持の時間は15秒以上600秒以下に設定することが好ましい。
- [0068] このような温度保持工程により、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_H は、主相に濃縮される。保持温度は、前述したように700℃以上900℃以下の範囲から任意に設定され得るが、700℃～800℃程度の温度に設定することが好ましい。
- [0069] 温度保持工程後に行う第2冷却工程では、常温(室温程度)まで10℃/秒以上の冷却速度で凝固合金を冷却することが好ましい、比較的大きな冷却速度で合金を冷却することにより、結晶粒の成長を十分に抑制することができる。第2冷却工程は、雰囲気ガスとの接触による自然な冷却で足りる場合もあるが、凝固合金に冷却ガスを吹き付けたり、冷却部材を接触させたりすることにより、積極的な冷却処理を行なっても良い。

[0070] これら一連の工程は、真空または不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましい。図3に示す装置では、第1冷却工程、温度保持工程、および第2冷却工程を大気から仕切られたチャンバー内で実行しているが、第2冷却工程の後半では凝固合金5の温度は相当に低いレベルに低下しているため、大気に接しても酸化などによる品質劣化の問題は少ない。このため、第2冷却工程の一部または全部は、チャンバーの外部で行なっても良い。

[0071] なお、温度保持工程は、図3に示すような装置によって行なう場合に限定されず、他の方法で行なっても良い。例えば、ストリップキャスト装置の冷却ロールから離れた急冷合金を搬送しながら温度保持工程を行なうようにしても良い。この場合、搬送路上にヒータによる加熱部を配置し、冷却ロールから離れて搬送されてくる凝固合金の自然放熱を抑制すればよい。

[0072] このようにして作製された急冷合金(ストリップキャスト合金)中には、主相として $R_2T_{14}Q$ 相(Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、QはB、C、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種の元素)が形成されている。 $R_2T_{14}Q$ 相(主相結晶粒)は、短軸方向サイズ(平均大きさ)が $3\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であり、長軸方向サイズが $10\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下の針状結晶(デンドライト)である。

[0073] 第2冷却工程が終了した時点における(as-spun)凝固合金では、主相である $R_2T_{14}Q$ 相における元素 R_H の濃度が $R_2T_{14}Q$ 相以外の相(粒界相など)における元素 R_H の濃度よりも高く、主相への元素 R_H の濃縮が実現している。

[0074] これは、温度保持工程を行なうことにより、第1冷却工程終了段階において粒界相部分に存在した元素 R_H が、主相である $R_2T_{14}Q$ 相に移動し、 $R_2T_{14}Q$ 相中に濃縮されたことを意味している。こうして、最終的に $R_2T_{14}Q$ 相における元素 R_H の濃度は、 $R_2T_{14}Q$ 相以外の相における元素 R_H の濃度よりも高い凝固合金が得られる。急冷合金中におけるデンドライトの間隔は、温度保持工程の前後で殆んど変化しない。このため、 $R_2T_{14}Q$ 相の短軸方向サイズは、 $3\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下の範囲のまま、殆んど変化せず、たとえデンドライト結晶が成長したとしても、その成長量は短軸方向にせいぜい $1\sim 2\mu m$ 程度である。

[0075] 本発明では、一旦、室温程度まで冷却した急冷合金を再び加熱することによってD

yを拡散させる方法を用いていないため、そのような加熱による結晶粒の粗大化を抑制することができ、Dyなどの希土類元素による保磁力増大効果を効果的に高めることが可能になる。

- [0076] 次に、上記の方法によって凝固合金を水素脆化法によって脆化させた後、ジェットミル装置などの粉砕機を用いて粉砕し、微粉末化する。得られた乾式粉末の平均粒径(F. S. S. S. 粒径)は、例えば3.0～4.0 μm である。ジェットミル装置では、所定量の酸素が導入された不活性ガス的高速気流を用いて原料合金を粉砕する。不活性ガス中の酸素濃度は1体積%以下に調節することが好ましい。より好ましい酸素濃度は0.1体積%以下である。
- [0077] 本発明において、このように粉砕時の雰囲気中酸素濃度を制限する理由は、粒界相から主相へ移動させた元素 R_H が酸化によって再び粒界相部分に移動・析出しないようにするためである。粉末中に酸素が多く含まれると、Dy、Tb、Hoなどの重希土類元素 R_H は、酸素と結合してより安定な酸化物を生成する傾向がある。本発明で用いる合金組織では、酸素は主相中よりも粒界相に多く分布するため、主相中の元素 R_H は再び粒界相へ拡散し、そこで酸化物生成に消費されるものと考えられる。このようにして主相中から元素 R_H が流出すると、保磁力の十分な向上を実現できないため、粉砕工程および次に説明する焼結工程では、粉末の酸化を適切に抑制することが望ましい。
- [0078] 次に、粉体プレス装置を用い、上記粉末を配向磁界中で圧縮し、所望の形状に成形する。こうして得られた粉末成形体を例えば 10^{-4}Pa 以上 10^6Pa 以下の不活性ガス雰囲気下で焼結する。このように酸素濃度を所定レベル以下に制限した雰囲気中にて焼結工程を実行することにより、焼結体(焼結磁石)に含まれる酸素の濃度を0.3質量%以下にすることが望ましい。
- [0079] 焼結温度は、主相に濃縮されたDyが長時間の焼結工程時に拡散しないように設定することが好ましい。具体的には、液相が形成される温度(800℃)から、焼結密度が真密度に達する温度までの昇温速度を5℃/min以上50℃/min以下の範囲に設定することが好ましい。焼結工程における昇温速度を5℃/min以上50℃/min以下の範囲にすると、粉末となった凝固合金の主相に濃縮されたDyが等温保持

によって再びRリッチ相に拡散することを抑制することができる。

[0080] 水素脆化処理を施すことにより粗粉碎された急冷合金の粉末には、水素が含有されているが、そのような水素を合金粉末から除去するため、焼結前に急冷合金を800℃以上1000℃以下の温度(例えば900℃)で30分から6時間分程度保持しても良い。このような脱水素工程を行なう場合、上記昇温速度での加熱は、脱水素工程の後に行うことになる。

[0081] 800℃以上1000℃以下の温度範囲に保持する脱水素工程の後、焼結のための昇温を行なうとき、昇温速度を5℃/min以上50℃/min以下の範囲にすると、焼結にともなう粒成長が抑えられるため、等温保持によって向上した保磁力の低下を抑制することもできる。

[0082] なお、焼結後、400℃～900℃の温度範囲で再加熱処理を行ってもよい。このような再加熱処理を行なうことにより、粒界相を制御し、保磁力を更に高めることができる。

[0083] [実施例および比較例]

まず、質量比率で22%Nd-6.0%Pr-3.5%Dy-0.9%Co-1.0%B-残部Fe(その他に不可避免的に混入する微量の不純物)の組成を有する合金の溶湯を、単ロールのストリップキャスト法で急冷することにより、上記組成の凝固合金を作製した。

[0084] 急冷を開始する直前における溶湯の温度は1350℃であり、ロール表面の周速度は70m/分に設定した。第1冷却工程では、図3に示すようなストリップキャスト装置により、凝固合金の温度700～800℃程度に低下させた。そして、図3のドラム状容器6により、以下の表1に示す条件で温度保持工程を行なった後、室温まで冷却する第2冷却工程を行なった。

[0085] [表1]

サンプルNo.	温度保持工程
1(実施例)	800℃ × 40秒
2(実施例)	700℃ × 120秒
3(実施例)	700℃ × 240秒
4(比較例)	なし

[0086] なお、サンプルNo. 4の比較例では、温度保持工程を行なうことなく、室温まで単

調かつ連続的な冷却工程を継続した。

[0087] こうして作製されたサンプルNo. 1～4の凝固合金について、電子線を照射して特性X線を検出するEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) によるライン分析を行なったところ、Dyの濃度は粒界相よりも主相において相対的に高く、また、NdおよびPrの濃度は主相よりも粒界相において相対的に高いことを確認した。また、BHトレーサにより磁気特性を測定したところ、以下の表2に示す結果が得られた。

[0088] [表2]

サンプルNo.	B_r (kG)	H_{cJ} (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
1(実施例)	13. 1	20. 5	41. 0
2(実施例)	13. 1	20. 1	41. 0
3(実施例)	13. 1	20. 3	41. 0
4(比較例)	13. 1	19. 5	41. 0

[0089] 表2からわかるように、サンプルNo. 1～3の保磁力 H_{cJ} は20. 1～20. 5kOeであるのに対して、サンプルNo. 4の保磁力 H_{cJ} は19. 5kOeである。このように、保持力 H_{cJ} については、実施例の値が比較例の値に比べて最大で5%も高いことが確認できた。

[0090] なお、本実施例では、前述のように、微粉碎工程時における酸素濃度を適切な範囲に調節しているため、焼結工程におけるDyの粒界への拡散を抑制するとともに、保磁力の向上を達成することができた。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明によれば、保磁力向上目的で添加したDyなど元素 R_H を、合金溶湯の冷却過程の途中に実行する温度保持工程により、主相中に濃縮することができる。このため、特別な熱処理工程を別途行なうことなく、希少な重希土類元素を有効に活用して保磁力を向上させることが可能になる。

請求の範囲

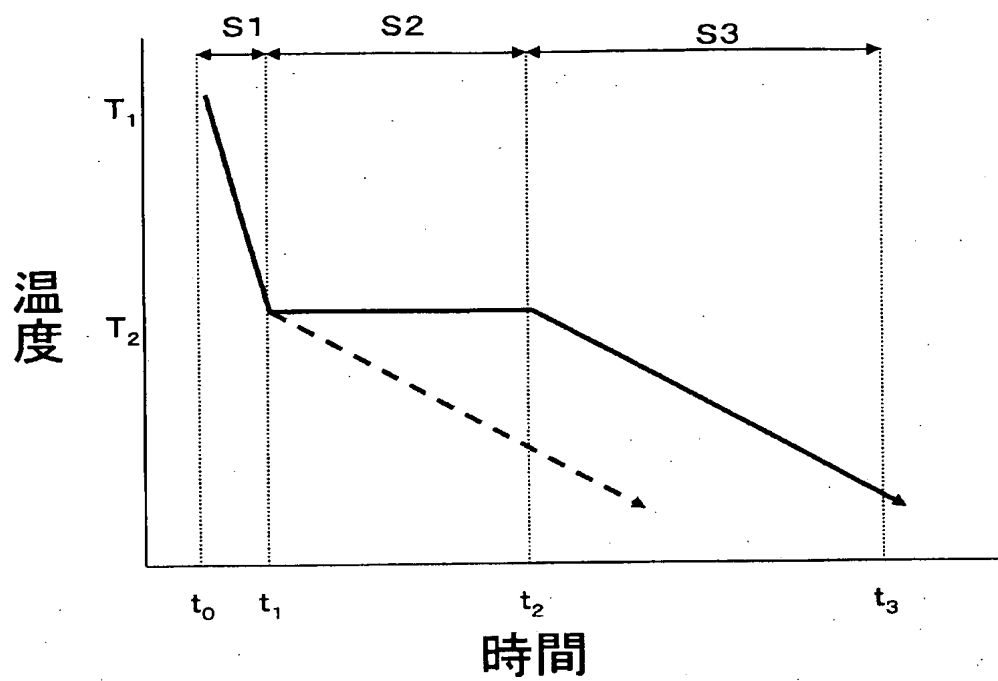
- [1] R-T-Q系希土類合金(Rは希土類元素、Tは遷移金属元素、QはB、C、N、Al、Si、およびPからなる群から選択された少なくとも1種の元素)であって、希土類元素Rとして、Nd、Pr、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_L と、Dy、Tb、およびHoからなる群から選択された少なくとも1種の元素 R_H とを含有する合金の溶湯を用意する工程と、
前記合金の溶湯を700℃以上1000℃以下の温度まで急冷することによって凝固合金を形成する第1冷却工程と、
前記凝固合金を、700℃以上900℃以下の温度範囲に含まれる温度で15秒以上600秒以下保持する温度保持工程と、
前記凝固合金を400℃以下の温度まで冷却する第2冷却工程と、
を包含するR-T-Q系希土類磁石用原料合金の製造方法。
- [2] 前記温度保持工程は、前記凝固合金を前記温度範囲に含まれる温度に保持する際、前記凝固合金の温度を10℃/分以下の冷却速度で低下させる工程および/または前記凝固合金の温度を1℃/分以下の昇温速度で上昇させる工程を含む請求項1に記載の製造方法。
- [3] 前記第1冷却工程は、前記合金の温度を10²℃/秒以上10⁴℃/秒以下の冷却速度で低下させる工程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [4] 前記第2冷却工程は、前記合金の温度を10℃/秒以上の冷却速度で低下させる工程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [5] 前記元素 R_H は、含有している希土類元素全体の5原子%以上を占める、請求項1に記載の製造方法。
- [6] 前記第2冷却工程直後における前記凝固合金中の $R_2T_{14}Q$ 相に含まれる元素 R_H の原子数比率が希土類元素全体に占める元素 R_H の原子数比率よりも大きい、請求項1に記載の製造方法。
- [7] 前記第2冷却工程直後における前記凝固合金中の $R_2T_{14}Q$ 相に含まれる元素 R_H の原子数比率は、含有希土類元素全体に占める元素 R_H の原子数比率の1.1倍よりも大きい、請求項1に記載の製造方法。

- [8] 希土類元素Rは全体の11原子%以上17原子%以下、
遷移金属元素Tは全体の75原子%以上84原子%以下、
元素Qは全体の5原子%以上8原子%以下である請求項1に記載の製造方法。
- [9] 前記合金は、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、
W、およびPbからなる群から選択された少なくとも1種の添加元素Mを含有する請求
項1に記載の製造方法。
- [10] 前記第1冷却工程は、回転する冷却ロールによって前記合金の溶湯を冷却する工
程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [11] 前記温度保持工程は、700℃以上900℃以下の温度に加熱された部材で前記急
冷凝固合金に熱を供給する工程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [12] 請求項1から11のいずれかに記載された製造方法によって製造されたR-T-Q
系希土類磁石用原料合金を水素脆化法によって脆化させる工程と、
前記脆化されたR-T-Q系希土類磁石用原料合金を粉砕する工程と、
を包含するR-T-Q系希土類磁石用原料合金粉末の製造方法。
- [13] 前記R-T-Q系希土類磁石を粉砕する工程では、不活性ガス的高速気流を用い
て前記R-T-Q系希土類磁石の微粉砕を実行する請求項12に記載のR-T-Q
系希土類磁石用原料合金粉末の製造方法。
- [14] 請求項12または13に記載された製造方法によって製造されたR-T-Q系希土類
磁石用原料合金粉末を用意し、前記粉末の成形体を作製する工程と、
前記成形体を焼結する工程と、
を包含する焼結磁石の製造方法。
- [15] 前記成形体を焼結する工程では、脱水素工程のあと、液相が形成される温度(800
℃)から焼結密度が真密度に達する温度までの加熱を行うとき、昇温速度を5℃/mi
m以上に設定する請求項14に記載の焼結磁石の製造方法。
- [16] 請求項1の製造方法によって製造されたR-T-B系希土類磁石用原料合金であ
って、
主相とRリッチ相とを含有し、
前記Rリッチ相のうち前記主相と前記Rリッチ相との界面に接する部分における元素

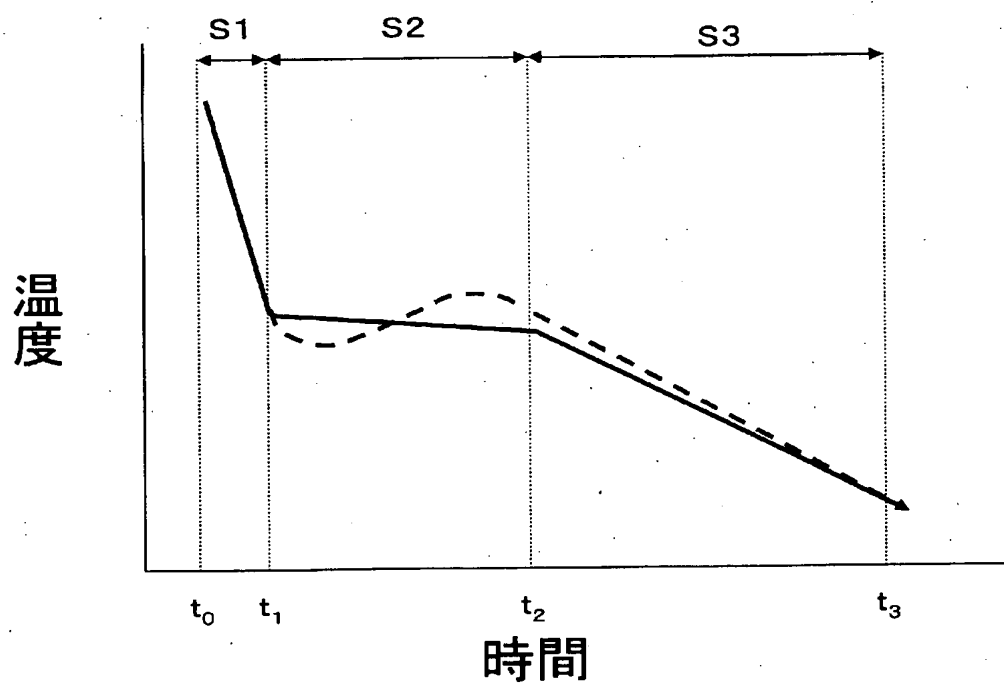
R_H の濃度は、前記主相のうち前記界面に接する部分における元素 R_H の濃度よりも低下しており、

前記主相を構成する結晶粒の短軸方向サイズが $3\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下の範囲であるR-T-B系希土類磁石用原料合金。

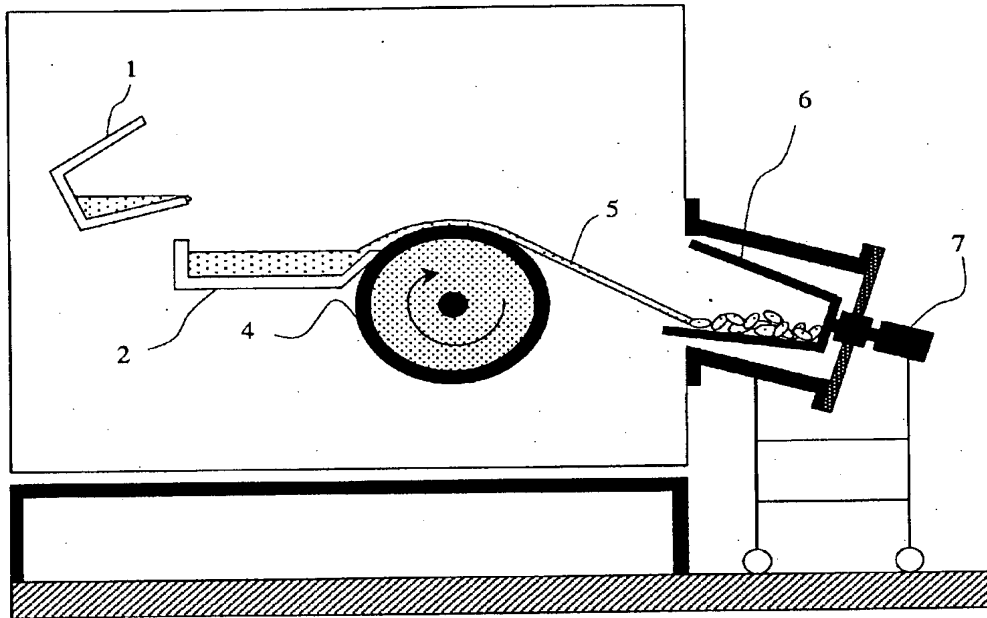
[図1]



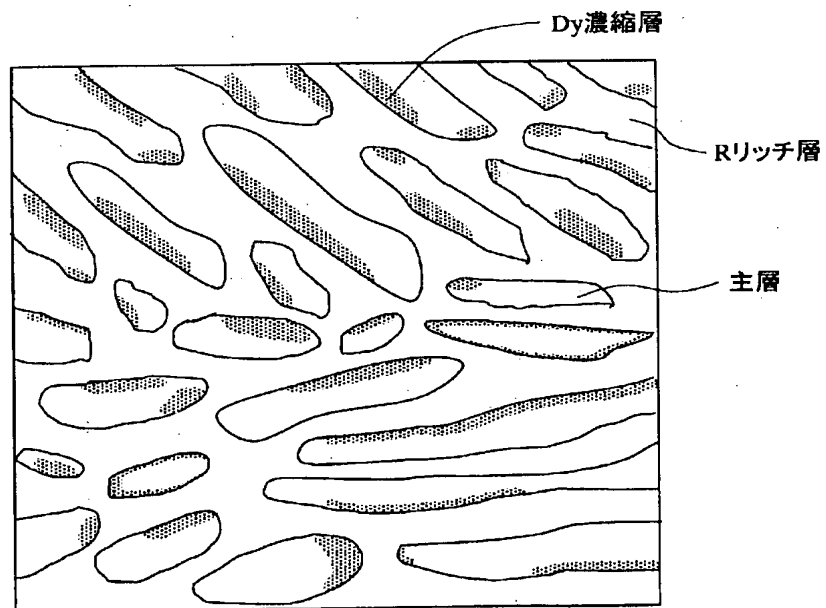
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/00, 11/01, B22F9/04, C21D6/00, C22C33/02,
38/00, H01F1/053, 41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/00, 11/01, B22F9/04, C21D6/00, C22C33/02,
38/00, H01F1/053, 41/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-188213 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), & EP 994493 A2 & US 6468365 B1 & CN 1251464 A & DE 69911138 E & KR 2000029088 A	1-16
A	JP 2003-188006 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 July, 2003 (04.07.03), & WO 2003052778 A1 & US 2005028892 A1 & CN 1526147 A & AU 2002358316 A1	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2005 (29.07.05)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2005 (16.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/00, 11/01, B22F9/04, C21D6/00, C22C33/02, 38/00, H01F1/053, 41/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/00, 11/01, B22F9/04, C21D6/00, C22C33/02, 38/00, H01F1/053, 41/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-188213 A (日立金属株式会社) 2000. 07. 04 & EP 994493 A2 & US 6468365 B1 & CN 1251464 A & DE 69911138 E & KR 2000029088 A	1-16
A	JP 2003-188006 A (昭和電工株式会社) 2003. 07. 04 & WO 2003052778 A1 & US 2005028892 A1 & CN 1526147 A & AU 2002358316 A1	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 2005

国際調査報告の発送日

16. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國方 康伸

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E 9442